

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-047249
 (43)Date of publication of application : 16.02.1990

(51)Int.CI.

C23C 8/18

(21)Application number : 63-197630

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 08.08.1988

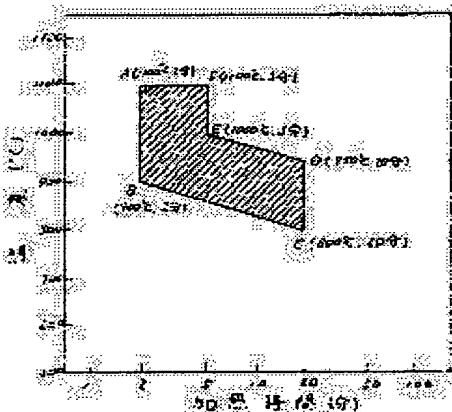
(72)Inventor : YAMANAKA KAZUO
KOBAYASHI KENICHI

(54) HEAT TREATMENT OF STAINLESS STEEL FOR HEATER TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form an oxide film having an excellent effect of suppressing elution of metal by heat treating a heater tube consisting of a stainless steel contg. a specific ratio of Cr in an inert gaseous atmosphere contg. oxygen at a specific ratio and heat treating the tube at and for a specific heating temp. and heating time.

CONSTITUTION: The heater tube consisting of the stainless steel contg. 12–20wt% Cr and further, contg. ≤40% Ni at need is heat treated in the inert gaseous atmosphere contg. 0.01–0.5vol% O₂. This heat treatment is executed at and for the heating temp. and heating time within the region enclosed by the straight lines connecting the points A, B, C, D, E, F, A, successively in the heating time-temp. diagram. The oxide film essentially consisting of a chromium oxide is formed to an adequate thickness on the surface of the above-mentioned heater tube by this heat treatment. The elution of the metal is effectively suppressed even if the above-mentioned heater tube is used in high-temp. high-pressure water environment of, for example, a boiling water reactor, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



⑫ 公開特許公報 (A)

平2-47249

⑤Int.Cl.⁵
C 23 C 8/18識別記号
7371-4K

⑬公開 平成2年(1990)2月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法

⑮特 願 昭63-197630
⑯出 願 昭63(1988)8月8日

⑰発明者 山中 和夫 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑰発明者 小林 健一 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑰出願人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑰代理人 弁理士 穂上 照忠 外1名

明細書

1. 発明の名称

加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法

2. 特許請求の範囲

重量%で、Crを12~20%含有するステンレス鋼からなる加熱器管、又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼からなる加熱器管を、0.01~0.5vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、添付第1図に示す点AとB、BとC、CとD、DとE、EとF、FとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理し、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成することを特徴とする加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温高圧水環境下で用いられるステンレス鋼からなる加熱器管、例えば沸騰水型原子炉(BWR)の給水加熱器管や湿分分離加熱器管における腐食生成物の発生を抑制するのに有効な耐食

皮膜を形成させるための熱処理方法に関するものである。

(従来の技術)

高温高圧水環境下で用いられる加熱器管、例えば沸騰水型原子炉の給水加熱器管や湿分分離加熱器管の材料には、SUS 304 Lなどの耐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が用いられている。しかし、長期間使用する間に腐食損傷を受け、材料中のNiやCoが一次冷却水中に溶出して原子炉内に持ち込まれ、中性子照射を受けて放射化し、この放射化されたNiやCoを含むクラッド(腐食生成物)が配管や加熱器管等に沈着して、定期検査等において作業者が被曝されるなどの安全衛生を害する問題が生じる。

そこで、このようなNiやCoの溶出を抑制し、これらによる放射線量の低減をはかるための一つの方法として、酸素を注入した高温水で沸騰水型原子炉のステンレス製給水加熱器のヒータチューブに腐食に対して保護的な酸化皮膜を形成する方法およびその装置が提案されている(特開昭61-139

676号公報)。

しかし、この方法は実炉で行うため、酸化皮膜形成に長時間を要し、また、処理温度や時間などの制限から金属の溶出を抑制するのに最適な酸化皮膜を形成するのが困難である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、高温高圧水環境下で使用されるステンレス鋼からなる加熱器管、例えば沸騰水型原子炉の給水加熱器管や温分分離加熱器管の表面にNiやCoの溶出を抑制するのに効果のある酸化皮膜を容易に且つ適正な厚みに形成することができる方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者の1人は先に、CrとNiを含有するNi基合金伝熱管を対象に、表面にNiやCoの溶出抑制効果のあるクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を付与する熱処理方法を開発し、特許出願した(特願昭62-211565号、特願昭62-316824号)。

その後、対象合金を拡げて研究を重ねた結果、ステンレス鋼からなる加熱器管についても上記の

分)、D(950°C、20分)、E(1000°C、5分)およびF(1100°C、5分)の6点を結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理して、表面にクロム酸化物(Cr_2O_3)を主体とする酸化皮膜を形成するものである。

なお、本発明において酸化皮膜形成のための上記熱処理は、これのみを別途実施してもよいが、素材のステンレス鋼から加熱器管を製造する工程の中の再結晶焼純工程を利用して行うのがよい。再結晶焼純の条件を上記の条件に調整して熱処理すれば、再結晶と酸化皮膜形成を同時に実現することができる。酸化皮膜を形成させるための熱処理を別途新たに実施しなくてもよい。

(作用)

以下に本発明における熱処理対象のステンレス鋼、熱処理雰囲気、加熱温度および加熱時間を前記のように限定する理由について詳細に説明する。

まず、熱処理する対象物をCrを12~20%含有するステンレス鋼からなる加熱器管、又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼からな

方法が有効であることを見出し、本発明に至った。

ここに、本発明の要旨は「重量%で、Crを12~20%含有するステンレス鋼からなる加熱器管、又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼からなる加熱器管を、0.01~0.5vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、添付第1図に示す点AとB、BとC、CとD、DとE、EとF、FとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理し、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成することを特徴とする加熱器管用ステンレス鋼の熱処理方法」にある。

添付第1図は、本発明にかかる熱処理方法で採用する加熱温度と加熱時間との関係を示したものである。

即ち、本発明の熱処理方法は、ステンレス鋼からなる加熱器管を微量の酸素を含む不活性ガス、例えば微量の酸素を含むアルゴンガス雰囲気中で、加熱温度と加熱時間との関係を示す添付図の点A(1100°C、2分)、B(900°C、2分)、C(800°C、20

分)、D(950°C、20分)、E(1000°C、5分)およびF(1100°C、5分)の6点を結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度および加熱時間で熱処理して、表面にクロム酸化物(Cr_2O_3)を主体とする酸化皮膜を形成するものである。

熱処理雰囲気を0.01~0.5vol%の酸素を含む不活性ガス雰囲気とする理由は、完全な不活性ガス雰囲気(不活性ガス100%)よりも微量の酸素を含ませて、雰囲気中の酸素ボテンシャルを高めて熱処理した方が容易に酸化皮膜を生成させることができるからである。しかし、0.01vol%未満の酸素濃度ではNiやCoの金属溶出抑制に効果的な厚さの酸化皮膜を形成させるのに長時間を要する。一方、0.5vol%を超えて酸素ボテンシャルを高めると得られる酸化皮膜が必要以上に厚くなりすぎて、皮膜にひび割れや皮膜剥離が生じ易くなり、逆に金属溶出抑制効果が減少する。このような理由から不活性ガス雰囲気中の酸素濃度を0.01~0.

5vol %とした。

加熱時間および加熱温度を添付第1図の斜線で示す範囲内に限定する理由は、下記の通りである。

加熱時間がA B線で示される2分およびB C線で示される2~20分より短いと、形成される酸化皮膜は薄く高温水中でNiやCo等の金属の溶出を抑制するのに有効な厚さの酸化皮膜が得られず、また、E F線で示される5分、D E線で示される5~20分より長く加熱すると、形成される酸化皮膜は厚くなり過ぎて、皮膜にひび割れや皮膜剥離が発生しやすくなり、逆に金属の溶出抑制効果が減少する。

一方、加熱温度がB C線で示される900~800℃より低い温度では、特にオーステナイト系ステンレス鋼からなる加熱器管の場合には、500~800℃の温度域で粒界にクロム炭化物が折出し、その近傍にCr欠乏層が生成して銳敏化が起こり易くなるからである。なお、500℃以下の低い温度でもクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成することができるが、有効な厚さの酸化皮膜を得るには長

時間の加熱を必要と、実用的ではない。また、A F線で示される1100℃より高い温度では、結晶粒が粗大化して機械的性質を損なうことになる。

上記の条件でステンレス鋼からなる加熱器管を熱処理すれば、その表面に効果的に金属の溶出を抑制することができる、ひび割れ等のないクロム酸化物を主体とする厚みがおよそ300~1500Åの酸化皮膜を形成することができる。

本発明において、熱処理の対象とする加熱器管は、少なくともCrを12~20%又はCrを12~20%とNiを40%以下含有するステンレス鋼である。その代表的なものは、AISI Type 304L鋼、同316L鋼などのオーステナイト系ステンレス鋼や18%のCrを含有する同439鋼、13%のCrを含有する同410鋼などのフェライト系ステンレス鋼である。

以下、実施例によって本発明を更に説明する。

(実施例)

真空溶解炉を用いて第1表に示すA、B 2種の合金を溶製し、熱間鍛造、熱間圧延して厚さ7mmの板材とした。次いで冷間圧延して厚さ2.0mmの

供試材を作成した。

この供試材をエメリー紙(800番)で研磨した後、第2表に示す加熱温度、保持時間および加熱雰囲気条件で再結晶焼純を兼ねて酸化皮膜を形成するための熱処理を行った。

このようにして得た熱処理後の供試材に対して、酸化皮膜厚およびNiとCoの金属溶出量を調べた。その結果を同じく第2表に示す。

酸化皮膜厚はIMMA(Ion Micro Mass Analyser)を使用し、供試材の表面から板厚方向にイオンスパッタリング分析により測定した。金属溶出量は、第2図に示すバッチ式オートクレーブ(1)で、試験片(2)を215℃の脱気した純水(3)中に白金容器(4)を用いて隔離して浸漬し、1000時間試験した。そして、純水中に溶出したNiイオン量とCoイオン量とを高周波誘導プラズマ発光分光法(ICP)で測定した。

なお、図中(5)は電気炉ヒーター、(6)は温度測定用熱伝対、(7)はガス吹込み口、(8)はガス出口、(9)は圧力計、(10)は安全弁を示す。

第1表

合金記号	合金組成(重量%)							残部: Fe	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Co
A	0.020	0.51	1.49	0.015	0.001	10.1	18.65	0.03	0.41
B	0.012	0.47	0.52	0.023	0.001	0.49	13.25	0.57	0.38

第2表

試料No	合金記号	加熱温度(℃)	加熱時間(分)	加熱雰囲気		酸化皮膜厚(Å)	金属溶出量(mg/l)	
				Arガス中の酸素濃度(vo l %)	Ni		Co	
1	A	1050	3	0.05	700	2.3	0.01	本発明例
2	B	"	"	"	500	0.9	<0.01	
3	A	900	10	"	500	2.2	0.01	
4	B	"	"	"	350	0.9	<0.01	
5	A	1050	3	0.5	1250	1.5	<0.01	
6	B	"	"	"	750	0.6	<0.01	
7	A	"	"	1.5*	3000	10.2	0.5	比較例
8	B	"	"	"*	1400	13.6	0.4	
9	A	"	"	0.005*	150	18.0	0.9	
10	B	"	"	"*	100	14.3	0.8	
11	A	"	15*	0.05	2500	11.3	0.4	
12	B	"	"*	"	2000	10.1	0.2	
13	A	500*	20	"	200	17.5	0.9	
14	B	"*	"	"	170	15.2	0.7	
15	A	1050	1*	"	250	15.1	0.7	
16	B	"	"*	"	200	13.2	0.5	

(注) *印は本発明で規定する範囲外であることを示す。

第2表より明らかなように、本発明で規定する加熱温度、加熱時間および加熱雰囲気で熱処理した本発明例(試料No1~6)のものは、いずれも適度な厚さの酸化皮膜が形成され、NiおよびCoの溶出量が少ない。特に、試料No2、4、5および6に関しては、Co溶出量がICPでの検出限界である0.01mg/l以下である。

これに対して、比較例の試料No9と10は酸素濃度が本発明で規定する範囲より低いため、試料No13と14は加熱温度が低いため、また、試料No15と16は加熱時間が短いため、得られた酸化皮膜が薄すぎて金属溶出抑制効果が小さい。一方、試料No7と8は酸素濃度が高いため、また、試料No11と12は加熱時間が長いため、皮膜が必要以上に厚くなりすぎて所々でひび割れが発生し、隙間腐食的に材料が腐食されるので金属溶出抑制効果が小さい。

(発明の効果)

以上説明した如く、本発明方法によれば比較的簡単に金属溶出抑制効果に優れたクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を適正な厚みで形成すること

ができる。従って、例えば沸騰水型原子炉の給水加熱器管や湿分分離加熱器管に本発明方法を適用すれば、金属溶出抑制効果の大きい管をつくることができる。また、この熱処理を再結晶焼純工程で実施すれば新たな熱処理工程を追加する必要がない。

4. 図面の簡単な説明

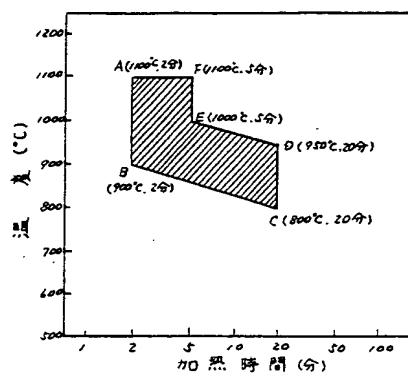
第1図は、本発明にかかる熱処理方法で採用する加熱温度と加熱時間との関係を示すグラフであって、斜線で示す範囲が本発明の範囲である。

第2図は、実施例で使用した高温水中での金属溶出試験用オートクレーブを示す概略断面図である。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 穂上照忠(他1名)

第1図



第2図

